



26 JAN. 2004

REC'D 26 APR 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1 a) OUI

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e II / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 23 JAN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0300724 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 23 JAN. 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5 S/002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B14262.3/PA YD180			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE CONDUCTEUR COMPRENANT UNE PHASE MESOPOREUSE, MEMBRANE, ELECTRODE, ET PILE A COMBUSTIBLE.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement de caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	31-33 rue de la Fédération	
	Code postal et ville	[7] [5] [7] [5] [2] PARIS 15ème	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif) 0	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 23 JAN 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0300724 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		AUDIER	
Nom		Philippe	
Prénom		BREVATOME	
Cabinet ou Société		422.5/S002	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		7068 du 12.06.98	
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75 010 18 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 53 83 94 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 45 63 83 33	
Adresse électronique (facultatif)		brevets.patents@brevaalex.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P. AUDIER		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE CONDUCTEUR
COMPRENANT UNE PHASE MESOPOREUSE,
MEMBRANE, ELECTRODE, ET PILE A COMBUSTIBLE

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un matériau hybride organique-inorganique conducteur comprenant une phase minérale mésoporeuse.

10

L'invention concerne, en outre, une membrane et une électrode comprenant ce matériau.

L'invention a trait également à une pile à combustible comprenant au moins une telle membrane et/ou au moins une telle électrode.

15

L'invention est relative enfin à un procédé de préparation du matériau hybride organique-inorganique.

Le domaine technique de l'invention peut être défini, de manière générale, comme celui des matériaux poreux et plus particulièrement des matériaux dits mésoporeux.

20

Plus précisément, l'invention se situe dans le domaine des matériaux mésoporeux destiné à des utilisations en électrochimie, en particulier dans les piles à combustibles, telles que les (« PEMFC ») (« Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell », en anglais).

25

On sait qu'un des éléments essentiels des piles à combustible, par exemple celles utilisées dans le secteur de l'automobile et de la téléphonie portable est la membrane échangeuse protonique.

30

Ces membranes structurent le cœur de la pile à combustible et doivent par conséquent présenter de bonnes performances en conduction protonique, ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz réactants (H_2/O_2).

5 Les propriétés des matériaux qui constituent les électrolytes solides polymériques formant ces membranes et qui doivent résister à des milliers d'heures de fonctionnement de la pile, sont essentiellement la stabilité chimique, et la résistance à l'hydrolyse et à
10 l'oxydation, notamment la résistance hydrothermale, et une certaine flexibilité mécanique.

Les membranes préparées à partir d'ionomères perfluorés, particulièrement le Nafion[®], remplissent ces exigences pour des températures de fonctionnement
15 inférieures à 90°C.

Cette température est cependant insuffisante pour permettre l'intégration des piles à combustible comprenant de telles membranes dans un véhicule. Cette intégration suppose en effet l'augmentation de la
20 température de fonctionnement vers 100-150°C dans le but d'accroître le rendement de conversion courant/énergie et donc l'efficacité de la pile, mais également d'améliorer le contrôle de la gestion thermique en diminuant le volume du radiateur.

25 Par ailleurs, l'efficacité conductrice des membranes protoniques est fortement liée à la présence d'eau dans le milieu. Or à des températures supérieures à 100°C, l'eau est rapidement évacuée de la membrane, la conductivité chute et la perméabilité au combustible
30 s'accroît. A ces températures, cette diminution des performances peut s'accompagner d'une dégradation de la

membrane. Pour résoudre les problèmes de dessèchement des membranes dans les piles à combustibles à haute température, à savoir au moins égale à 100°C, le maintien d'une humidité relative maximale 80-100% est
5 nécessaire mais difficilement réalisable par une source externe.

Par contre, il est connu que l'insertion ou la croissance d'une charge hygroscopique « in situ » favorise la rétention d'eau à l'intérieur du polymère, retarde ce processus de déshydratation du milieu
10 protonique et assure ainsi la conduction des protons. Outre son caractère hydrophile cette charge fonctionnelle peut posséder intrinsèquement des propriétés conductrices et ainsi accroître les
15 performances de la membrane.

Afin d'augmenter la rétention d'eau des membranes dans les piles à combustibles à haute température, de nombreuses membranes composites ont été développées, notamment par croissance de nanoparticules
20 inorganiques hydrophiles. Ces nano-charges minérales peuvent être synthétisées par voie sol-gel dans des matrices organiques sulfonées perfluorées, mais aussi dans des matrices constituées de composés polyaromatiques, ou de polyéthers. Ces membranes sont
25 nommées présentement membranes hybrides organiques-inorganiques.

Les particules minérales peuvent être :

- conductrices, elles sont alors de type acide comme par exemple l'acide tungstophosphorique, ou
30 tungstosilicique, ou antimonique, ou de type phosphates

et phosphonates métalliques comme le phosphate de zirconium [1-7] ;

- non conductrices et simplement hydrophiles comme les oxydes de métaux et de
5 métalloïdes TiO_2 , SiO_2 ...[8-19].

Outre l'amélioration de la gestion de l'eau à haute température, la diminution de la perméabilité de la membrane aux combustibles est démontrée dans ces membranes hybrides organiques-inorganiques par rapport
10 aux membranes classiques de type Nafion[®] par exemple. La stabilité thermique et chimique reste toutefois limitée car inhérente à la matrice polymère organique sulfoné utilisée.

Les travaux présentés récemment par Rozière
15 et al. [19] ont trait à la fonctionnalisation du réseau silicate par un groupement amine qui améliore l'interaction entre la phase inorganique et le polymère organique via des liaisons iono-covalentes.

Les recherches menées par Honma et al.
20 [20-21] et Park et al. [22] sur la croissance de matrices hybrides organiques-inorganiques continues par dispersion d'hétéropolyacides respectivement dans des copolymères poly(isocyanopropyl)silsesquioxanes-polymère organique (PEG, PPO, PTMO) ou dans des
25 cocondensats de glycidyoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et de tétraéthoxysilane ouvrent de nouvelles perspectives d'utilisation de chaînes polymères thermostables.

Même si les hétéropolyacides minéraux restent
30 très attractifs par leur conductivité intrinsèque, leur incorporation à des taux de charges importants (30 à

70% en masse) dans des polymères peu ou non conducteurs pose généralement des problèmes d'élution progressive et consécutive lors du fonctionnement de la pile du fait de leur solubilité dans l'eau.

5 Parallèlement aux matériaux composites ou hybrides organiques-inorganiques, décrits plus haut, les matériaux mésoporeux initialement imaginés pour la catalyse, c'est-à-dire essentiellement la silice et les aluminosilicates, ont commencé à susciter l'attention
10 de certains électrochimistes.

Rappelons que les matériaux dits mésoporeux, sont des solides qui présentent au sein de leur structure des pores possédant une taille comprise typiquement entre 2 et 80 nm, qui est intermédiaire
15 entre celle des micropores et celle des macropores.

Typiquement, les matériaux mésoporeux sont des oxydes métalliques amorphes ou cristallins dans lesquels les pores sont généralement répartis de manière aléatoire avec une distribution très large de
20 la taille des pores.

Les matériaux mésoporeux structurés, dénommés matériaux « mésostructurés », correspondent quant à eux à des réseaux poreux structurés qui présentent un agencement spatial organisé de mésopores. Cette
25 périodicité spatiale des pores est caractérisée par l'apparition d'un pic au moins à bas angle dans un diagramme de diffusion des rayons X ; ce pic est associé à une distance de répétition qui est généralement comprise entre 2 et 50 nm. La
30 nanostructure est vérifiée par microscopie électronique en transmission.

Dans ce cadre, le procédé sol-gel offre des stratégies innovantes dans la construction de ces édifices mésoporeux organisés, notamment par polymérisation inorganique au sein de systèmes moléculaires organisés (SMO) de tensioactifs ou au sein de systèmes polymériques organisés (SPO) de copolymères à blocs (CONNU ?). En présence d'agents texturants de type SMO, cette chimie douce permet également de synthétiser, à partir de précurseurs inorganiques et organométalliques, de tels réseaux mésostructurés à nature organominérale appelés matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les propriétés de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques mésoporeux dépendent non seulement de la nature chimique des composantes organique et inorganique, mais également de la synergie qui peut apparaître entre ces deux chimies. C'est la raison pour laquelle ces matériaux sont souvent dénommés matériaux « multifonctionnels ».

Le degré d'organisation est gouverné par la nature de ces deux entités organique et inorganique mais aussi par l'agencement multiéchelle de cet arrangement. Ainsi, l'intégration dans une structure mésoporeuse ordonnée, dans les « murs » comme dans les pores, de fonctionnalités chimiques capables d'induire des propriétés spécifiques présente un grand intérêt dans diverses applications (catalyse, filtration, électrochimie...) [37].

Colomer et al. [23-24] ont préparé des silices mésoporeuses non organisées par co-agrégation de nanoparticules de silice de différentes tailles ou par croissance contrôlée (pH) de silice colloïdale. Ils

ont étudié l'impact de telles porosités sur la conductivité protonique en milieu acide de ces silices pour les PEMFCs. Le traitement thermique élevé vers 500-700°C qui est nécessaire à la génération de la porosité et la consolidation de la silice mésoporeuse limite néanmoins cette technique à des réseaux purement inorganiques.

A contrario, la structuration de la silice mésoporeuse synthétisée par l'utilisation de surfactants ne nécessite pas de traitement thermique élevé et autorise ainsi une fonctionnalisation organique lors de la croissance du réseau [25]. De plus, la structure de ces matériaux est souvent bien définie. Cette organisation, liée à la grande surface spécifique, joue un rôle important pour améliorer la conduction des protons au travers du réseau hydrophile. Minami et al. [26-28] ont imprégné ce type de silice par de l'acide sulfurique ou phosphorique en étudiant l'influence de la taille des pores et de la surface spécifique sur la conductivité et la porosité. Les propriétés atteintes en terme de conductivité sont très intéressantes de l'ordre de $2-3 \cdot 10^{-1}$ S/cm.

Par ailleurs, différentes silices hybrides organiques-inorganiques mésostructurées possédant une fonctionnalité SO_3H [29-31] ou PO_3H_2 [32] dans les pores offrent un potentiel intéressant pour les piles à combustibles bien qu'essentiellement développées pour des applications catalytiques. Kaliaguine et al. [33] qui travaillent dans le domaine électrochimique ont effectué des mesures de conductivité et d'adsorption d'eau dans ce type de composés. Ces silices présentent

dans l'ensemble un caractère hydrophile prononcé et les mesures de conductivité sont intéressantes pour des systèmes non optimisés, elles sont de l'ordre de 10^{-2} S/cm à 80°C sous 100% d'humidité relative.

5 Les récentes références bibliographiques ci-dessus concernant l'éventuelle utilisation dans des dispositifs électrochimiques de matériaux mésoporeux, tels que les silices mésoporeuses mésostructurées construites par SMO et SPO ne peuvent donner lieu à une
10 application directe pour les piles à combustibles, car il est impossible de mettre les matériaux tels que décrits et mentionnés dans ces documents sous la forme de membranes.

Quelques articles concernent l'intégration
15 d'une chaîne organique polymérique liée de façon covalente à l'oxyde et intégrée dans les murs du réseau mésoporeux. Notamment, Wei et al. [34] ont synthétisé un matériau hybride organique-inorganique mésoporeux de type polystyrène-SiO₂ à partir d'un polymère silylé et
20 de TEOS en présence d'un surfactant, l'acide dibenzoyltartrique. D'autres auteurs comme Loy et al. [35] ou Stein et al. [36] ont décrit la construction de réseau silicate mésostructuré intégrant dans leurs murs des chaînes éthylènes de 1 à 4 motifs. De nouveau, ces
25 matériaux ne peuvent être mis sous forme de membranes et ne sont pas pourvus d'une quelconque conductivité.

Il existe donc un besoin pour un matériau
mésoporeux qui puisse être mis sous la forme d'une
membrane, en particulier d'une membrane homogène et
30 flexible.

Il existe encore un besoin pour un matériau mésoporeux qui soit thermiquement et chimiquement stable et résistant à l'hydrolyse et à l'oxydation.

Il existe ensuite un besoin pour un tel
5 matériau mésoporeux pouvant en outre être pourvu d'une conductivité, en particulier d'une conductivité ionique, de préférence protonique, élevée, et pouvant ainsi être mis en œuvre sous forme de membrane dans des dispositifs électrochimiques, tels que des piles à
10 combustible à des températures de fonctionnement élevées, par exemple voisines de 100 à 150°C.

Ce matériau, dans le cadre d'une telle utilisation, doit permettre au contraire des membranes de l'art antérieur, par exemple à base d'ionomères
15 perfluorés, une rétention d'eau élevée, même à haute température afin d'éviter le dessèchement de la membrane, et doit posséder une conductivité élevée et une faible perméabilité au combustible à haute température, associée à une absence de dégradation de
20 la membrane.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau hybride organique-inorganique mésoporeux qui réponde à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus.

25 Le but de la présente invention est encore de fournir un matériau mésoporeux qui ne présente pas les inconvénients, défauts et désavantages des matériaux de l'art antérieur et qui, s'il est muni de fonctions conductrices, puisse être utilisé dans un dispositif
30 électrochimique, tel qu'une pile à combustible, en présentant d'excellentes performances.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par un matériau hybride organique-inorganique conducteur comprenant une phase minérale dans laquelle des murs délimitent des pores formant un réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; ledit matériau comprenant en outre un oligomère ou un polymère organique intégré dans lesdits murs et lié par covalence à la phase minérale, et éventuellement une autre phase à l'intérieur des pores, constituée par au moins un agent tensioactif ; au moins un parmi la phase minérale, et l'oligomère ou le polymère organique présentant des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

La structure spécifique du matériau hybride conducteur selon l'invention, qui comprend au moins une phase minérale mésoporeuse (avec éventuellement une phase tensioactive), dont la tenue mécanique est assurée par une chaîne polymérique organique intégrée dans les murs du réseau mésoporeux, n'a jamais été décrite dans l'art antérieur.

En effet, il n'est pas fait état dans l'art antérieur de la formation d'un matériau - par exemple, sous forme de membrane - hybride organique-inorganique mésoporeux continu à polymère intégré, ledit matériau présentant, en outre, des fonctions conductrices et/ou hydrophiles, par exemple dans les pores.

Notamment, compte tenu de leur grande surface spécifique et de leur structure particulière, l'utilisation de tels matériaux hybrides organiques-inorganiques conducteurs comprenant une phase mésoporeuse dans les membranes conductrices protoniques

offre de nombreuses possibilités favorisant la continuité des chemins de conduction à condition d'avoir une porosité ouverte.

5 On entend par porosité ouverte, une porosité formée de pores débouchants et restant accessibles aux espèces conductrices.

Selon l'invention, au moins un parmi la phase minérale et l'oligomère ou le polymère organique présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

10 Ainsi, la phase minérale peut présenter des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur les surfaces de ses pores.

De même, l'oligomère ou le polymère organique peut présenter des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

15 Dans une forme de réalisation, l'autre phase éventuelle, à l'intérieur des pores, constituée par au moins un agent tensioactif, peut aussi présenter éventuellement des fonctions conductrices et/ou hydrophiles ; étant entendu que la phase minérale et/ou l'oligomère ou le polymère organique présente obligatoirement des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

25 Par fonctions conductrices, on entend généralement que ces fonctions présentent une conductivité ionique, de préférence protonique.

Dans le cas où le matériau comprend seulement une phase minérale et un oligomère ou un polymère organique l'un ou l'autre ou les deux peuvent présenter des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

Dans le cas où le matériau comprend en outre un agent tensioactif, l'un au moins parmi la phase minérale et l'oligomère ou le polymère organique présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles, 5 ou bien deux quelconques parmi la phase minérale, l'oligomère ou le polymère organique et l'agent tensioactif présentent des fonctions conductrices et/ou hydrophiles, ou bien l'agent tensioactif et la phase minérale et l'oligomère ou le polymère organique 10 présentent tous trois des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

En général, le matériau selon l'invention présente une porosité ouverte servant de réseau de conduction protonique continu. De préférence, le 15 squelette mésoporeux est hygroscopique et possède une fonctionnalité conductrice dans ses pores (il s'agit par exemple d'un oxyde métallique fonctionnalisé) qui assure ainsi le transport des protons et l'hydratation. Le polymère organique ou l'oligomère renforce les murs 20 de la phase minérale et structure celle-ci, ce qui permet au contraire de l'art antérieur de mettre le matériau conducteur sous forme de membrane.

Il se produit une véritable synergie entre la phase minérale et l'oligomère ou le polymère organique, 25 qui communique au matériau selon l'invention une combinaison unique de propriétés physiques, électriques, mécaniques jamais atteintes dans l'art antérieur.

Les fonctions conductrices peuvent être 30 choisies parmi les groupes échangeurs de cations et/ou les groupes échangeurs d'anions.

Les groupes échangeurs de cations peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes suivants :
 $-SO_3M$; $-PO_3M_2$; $-COOM$ et $-B(OM)_2$, où M représente l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou $^+NR^1_4$,
 5 où chaque R^1 représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle ou un radical aryle.

Les groupes échangeurs d'anions peuvent être choisis par exemple parmi les groupes suivants : pyridyle ; imidazolyle ; pyrazolyle ;
 10 triazolyle ; les radicaux de formule $^-NR^2_3X^-$, où X représente un anion comme par exemple F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H ou OR (où R représente un radical alkyle ou un radical aryle), et où chaque R^2 représente
 15 indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ; et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un radical choisi parmi les radicaux imidazole, vinylimidazole, pyrrole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole,
 20 isothiazole, benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tétrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrazole.

25 La phase minérale est généralement constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes de ceux-ci.

30 Ledit oxyde est généralement choisi parmi les oxydes de silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares ou lanthanides,

tels que europium, cérium, lanthane ou gadolinium, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

La phase minérale du matériau selon l'invention est une phase mésostructurée, cela signifie, de manière plus précise, que le réseau
5 mésoporeux présente une structure organisée avec un motif de répétition.

Par exemple, le réseau mésoporeux peut présenter une structure cubique, hexagonale,
10 lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

La taille des pores du réseau mésoporeux est généralement de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

L'oligomère ou le polymère organique intégré dans les murs de la phase minérale doit généralement
15 répondre à un certain nombre de conditions.

Avant tout ledit oligomère ou ledit polymère doit généralement être thermostable ; par thermostable, on entend qu'il garde ses propriétés sous l'action de la chaleur.

20 Le polymère ou l'oligomère doit généralement, en outre, ne pas être sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation à des températures en particulier élevées, notamment aux températures de fonctionnement des piles à combustible et ce pendant plusieurs milliers
25 d'heures.

En outre, généralement le polymère ou l'oligomère choisi doit être :

- soluble en milieu hydroalcoolique, alcoolique ou dans les autres solvants miscibles ou
30 partiellement miscibles à l'eau puisque l'organisation du surfactant éventuel en milieu liquide, agent

texturant de la phase mésoporeuse, s'effectue dans des milieux fortement polaires tels que l'eau ;

- plastique, pour apporter suffisamment de tenue à la phase inorganique mésoporeuse et former un film autosupporté, c'est-à-dire que le polymère peut être qualifié de polymère (mécaniquement) structurant.

L'oligomère ou le polymère organique sera généralement choisi parmi les polyéthercétone (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU), par exemple le Udel[®] ; les polyéthersulfones, par exemple le VITREX[®] ; les polyphényléthersulfones (PPSU), par exemple le Radel[®] ; les copolymères styrène/éthylène (SES), styrène/butadiène (SBS), styrène/isoprène (SIS), par exemple le KRATON[®] ; les polyphénylènes, tels que les poly(sulfure de phénylènes) et les poly(oxyde de phénylènes) ; les polyimidazoles, tels que les polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les polypyrroles ; les polysulfonamides ; les polypyrazoles, tels que les polybenzopyrazoles ; les polyoxazoles, tels que les polybenzoxazoles ; les polyéthers, tels que les poly(oxyde de tétraméthylène) et les poly(oxyde d'hexaméthylène) ; les poly(acide (méth)acryliques) ; les polyacrylamides ; les polyvinyles, tels que les poly(esters de vinyle), par exemple les polyvinylacétates, les polyvinylformates, les polyvinylpropionates, les polyvinyl Laurates, les polyvinylpalmitates les polyvinylstéarates, les polyvinyltriméthylacétates, les polyvinylchloroacétates, les polyvinyltrichloroacétates, les

polyvinyltrifluoroacétates, les polyvinylbenzoates, les polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les
 5 polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde de styrène) ; les résines fluorées et les polyperfluorocarbonés, tels que les polytétrafluoroéthylènes (PTFE), par exemple le
 10 TEFLON[®] ; les poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ; les polychlorotrifluoroéthylènes (PCTFE) ; les polyhéxafluoropropènes (HFP) ; les perfluoroalcoxydes (PFA) ; les polyphosphazènes ; les élastomères siliconés ; les copolymères séquencés comprenant au
 15 moins une séquence constituée par un polymère choisi parmi les polymères ci-dessus.

Lorsque le matériau comprend une troisième phase, à l'intérieur des pores constituées par un agent tensioactif, ce dernier peut être choisi parmi : les
 20 surfactants, tels que les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, l'acide maléique ou les acides gras à chaîne longue ; les bases comme l'urée ou les amines
 25 à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; les copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc
 30 hydrophile. Parmi ces polymères, on peut citer, par exemple, les Pluronic[®] à base de PEO(poly(oxyde

d'éthylène)) et PPO(poly(oxyde de propylène)) de type $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, les copolymères de type $((EO)_n-(PO)_m)_x-NCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$ (Tetronic[®]), la famille $C_n(EO)_m(OH)$ (C_n =chaîne alkyle et/ou aryle, EO=chaîne oxyde d'éthylène), par exemple Brij[®], Triton[®] ou Igepal[®], et la famille $(EO)_m$ -sorbitan- C_n (Tween[®]).

Il est important de noter que le polymère ou oligomère organique ne doit en aucun cas être confondu avec un polymère tensioactif éventuel. Bien que dénommés alors tous deux « polymères », ces composés sont différents aussi bien au niveau de leur structure que de leurs effets. L'oligomère ou polymère organique intégré dans les murs est un polymère qualifié de (mécaniquement) « structurant », tandis que le polymère, tensioactif éventuel est qualifié de « texturant ».

L'invention concerne en outre une membrane comprenant le matériau tel que décrit ci-dessus, éventuellement déposé sur un support.

Par membrane, on entend que le matériau se présente sous la forme d'un film ou feuille d'une épaisseur par exemple de 50 nm à quelques millimètres, de préférence de 10 à 500 μm .

L'invention concerne également une électrode comprenant le matériau tel que décrit ci-dessus.

Les excellentes propriétés du matériau selon l'invention, sous forme d'une membrane et/ou d'une électrode le rendent particulièrement adéquat à une utilisation dans un dispositif électrochimique, par exemple une pile à combustible.

L'invention concerne donc également une pile à combustible comprenant au moins une membrane et/ou une électrode telle que décrite plus haut.

L'invention a également trait à un procédé
5 de préparation du matériau tel que décrit ci-dessus, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

a) - on synthétise un composé précurseur A constitué par un oligomère ou un polymère organique portant des fonctions précurseurs de la phase minérale
10 mésoporeuse, et on prépare une solution hybride organique-inorganique dans un solvant dudit composé précurseur A ;

b) - on hydrolyse la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape a) et on la
15 laisse mûrir ;

c) - on dilue la solution hybride organique-inorganique du composé précurseur A hydrolysée et mûrie obtenue dans l'étape b), dans une solution dans un solvant d'un précurseur minéral B
20 destiné à constituer la phase minérale mésoporeuse, moyennant quoi, on obtient une nouvelle solution hybride organique-inorganique ;

d) - on hydrolyse la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape c) et on la
25 laisse mûrir ;

e) - on prépare une solution dans un solvant d'un agent tensioactif D, texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

f) - on mélange la solution obtenue dans
30 l'étape c) à la solution obtenue dans l'étape e) pour obtenir une solution S ;

g) - éventuellement, on hydrolyse la solution S obtenue dans l'étape f) et on la laisse mûrir ;

5 h) - on dépose ou on imprègne la solution hybride S hydrolysée et mûrie sur un support ;

i) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

10 j) - on effectue un traitement thermique pour réaliser une consolidation du matériau ;

k) - on élimine éventuellement, totalement ou partiellement, le tensioactif D ;

l) - on sépare où on élimine éventuellement le support.

15 Il est à noter que, lorsque le matériau préparé est sous la forme, notamment d'une pellicule ou couche et qu'il est déposé ou imprégné sur un substrat, par exemple plan, alors le procédé peut être défini comme un procédé de préparation d'une membrane.

20 Le procédé selon l'invention présente une suite unique d'étapes spécifiques qui permettent une croissance adéquate par voie « sol-gel » de la phase inorganique (minérale) mésoporeuse éventuellement fonctionnalisée dans les pores et intégrant dans ses
25 murs un oligomère ou polymère organique. Les conditions du procédé assurent l'obtention d'un matériau, puis d'une membrane homogène et flexible couplée à la construction de la mésoporosité.

30 Grâce au procédé de l'invention, la croissance de la phase mésoporeuse éventuellement fonctionnalisée dans ses pores et intégrant dans ses

murs un oligomère ou polymère organique est parfaitement maîtrisée, notamment en présence d'un agent tensioactif texturant.

Avantageusement, on ajoute en outre un agent chélatant E à la solution S obtenue dans l'étape f).

Avantageusement, lors de l'étape c), on ajoute en outre à la solution de précurseur minéral A, un composé C porteur d'une part de fonctions conductrices et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles ainsi que d'autre part de fonctions susceptibles de se lier à la surfaces des pores du réseau mésoporeux. Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface des pores du matériau.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape a) (étape b)) à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à 5.10⁶ Pa, de préférence de 1 000 Pa à 2.10⁵ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution obtenue dans l'étape c) (étape d)) à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à 5.10⁶ Pa ; de préférence de 1 000 Pa à 2.10⁵ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution S obtenue dans l'étape f) à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa ; à 5 2.10⁵ Pa, pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

Avantageusement, les solvants sont évaporés à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 10 160°C ; à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %. Ces conditions d'évaporation permettent notamment l'obtention d'une membrane homogène et flexible et de la mésoporosité voulue.

Dans l'étape h), le dépôt ou l'imprégnation 15 de la solution hybride organique-inorganique sur un support peut être réalisée par un procédé choisi parmi le procédé de dépôt par enduction centrifuge dit de « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit de « dip-coating », le procédé de dépôt par 20 enduction laminaire dit de « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit de « spray-coating », ou le procédé de dépôt par coulée et le procédé de dépôt par évaporation.

L'invention sera mieux comprise à la lecture 25 de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif.

On décrit dans ce qui suit un procédé de 30 préparation selon l'invention d'un matériau hybride organique-inorganique conducteur sous forme de membrane présentant une phase minérale mésoporeuse dont les murs sont pourvus de chaînons organiques oligomères ou

polymériques liés au réseau minéral, une fonction conductrice est présente, par exemple, dans les pores, et un agent tensioactif peut être aussi présent dans ces mêmes pores.

5

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

Etape 1 : La synthèse débute par la préparation du précurseur organométallique A qui va
10 apporter la flexibilité et la tenue mécanique au réseau mésoporeux. Typiquement, une chaîne polymère, ramifiée ou non, est fonctionnalisée par au moins deux fonctions alcoxydes métalliques $(RO)_nM'-\text{Polymère}-M'(OR)_n$ où M' est un métalloïde ou un métal tel qu'un métal p ou un métal
15 de transition ou encore un lanthanide. Des exemples de M' sont Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce, Eu, La, Gd, et R est un groupement organique de type alkyle, aryle.

Le polymère est choisi pour ses propriétés mécaniques (structuration et flexibilité), de
20 résistance thermique, à l'hydrolyse et à l'oxydation du milieu de la pile à combustible. Typiquement ce polymère peut être choisi parmi les polymères décrits plus haut. Ces différents polymères peuvent comprendre des groupements échangeurs de cations : $-SO_3M$, $-PO_3M_2$,
25 $-COOM$, ou $-B(OM)_2$ (avec $M=H$, cation de métal monovalent, ou $N^+R^1_4$ (avec $R^1=H$, alkyle, ou aryle) ; ou des précurseurs : SO_2X , COX , ou PO_3X_2 ($X=F$, Cl , Br , I ou OR ($R=\text{alkyle}$ ou aryle)). Dans un autre modèle, les différents polymères peuvent comprendre des groupements
30 échangeurs d'anions : $^+NR^2_3X^-$, où X représente un anion comme par exemple F , Cl , Br , I , NO_3 , SO_4H ou OR , R

étant un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque R^2 représente indépendamment H, alkyle, aryle, pyridium, imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste donnée plus haut.

5 Etape 2 : Ce précurseur A est dilué en présence d'un alcoxyde métallique ou sel métallique B en milieu liquide ; et le choix du solvant ou du mélange de solvant est réalisé en fonction du milieu de miscibilité du surfactant utilisé par la suite,
10 typiquement les alcools, les éthers ou cétones miscibles ou partiellement miscibles à l'eau.

A ce précurseur métallique une quantité molaire C d'un composé organométallique comportant des fonctions hydroxyles ou des fonctions hydrolysables de
15 type alcoxyde, et des fonctions non hydrolysables ou greffées peut être ajoutée en même temps que le mélange (A et B). Ce composé C répond par exemple à la formule $R^3_x R^4_y M'' OR_{(n-(x+y))}$: où M'' représente un élément du groupe IV, par exemple : Si, ou à la formule
20 $ZR^3_x ZR^4_y M''' OR_{(n-(x+y))}$: où M''' représente un métal p, un métal de transition, ou un lanthanide par exemple : Ti, Zr, Ta, Al, Sn, Eu, Ce, La, Gd, où n est le degré de valence du métal, Z est une fonction complexante de type monodentate comme acétate, phosphonate, phosphate
25 ou de type bidentate comme les β -dicétones, et leurs dérivés, et les α ou β -hydroxyacides, R^3 , R^4 , R sont des substituants organiques de type H, alkyles, aryles. Particulièrement pour R^3 , ces substituants peuvent comporter des groupements échangeurs de cations :
30 $-SO_3M$, $-PO_3M_2$, $-COOM$, ou $-B(OM)_2$ dans lesquels $M=H$, un cation métallique monovalent, ou $N^+R^1_4$ (où chaque R^1

représente indépendamment H, alkyle, ou aryle) ; ou des précurseurs de groupements échangeurs de cations : SO_2X , COX , ou PO_3X_2 ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I ou OR ($\text{R}=\text{alkyl}$ ou aryle) ; ou des groupements échangeurs d'anions, tels que $^-\text{NR}^2_3\text{X}^-$, ou X représente un anion comme par exemple F , Cl , Br , I , NO_3 , SO_4H ou OR , R étant un radical alkyle ou un radical aryle, et chaque R^2 représente indépendamment H, alkyle, aryle, pyridinium, imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra également se reporter à la liste donnée plus haut.

Etape 3 : Cette solution est mélangée à une solution de surfactant qui jouera le rôle d'agent texturant. Le choix de l'agent texturant dépend à la fois de la mésosstructure souhaitée (cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue), de la taille des pores et des murs de cette mésosstructure, et de sa solubilisation avec les autres composés de la présente invention, à savoir les précurseurs minéraux. On utilisera des agents texturants surfactés, comme les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; ou les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, maléique, les acides gras à chaîne longue ; ou les bases comme l'urée et les amines à chaîne longue, pour construire des édifices mésoporeux dont la taille des pores se limitent à quelques nanomètres (1,6 à 10nm) et la taille des murs à environ 1nm.

Pour préparer des phases mésoporeuses de plus grande taille de pores (jusqu'à 50 nm), on utilisera des phospholipides ; des copolymères doublement

hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; ou des copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile. Parmi ces polymères, on peut citer par exemple les Pluronic[®] à base de PEO (oxyde de polyéthylène) et PPO (oxyde de polypropylène) de type $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, les copolymères de type $((EO)_n-(PO)_m)_x-NCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$ (Tetronic[®]), la famille $C_n(EO)_m(OH)$ (C_n =chaîne alkyle et/ou aryle, EO =chaîne oxyde d'éthylène), par exemple Brij[®], Triton[®], Tergitol[®] ou Igepal[®], et la famille $(EO)_m$ -sorbitan- C_n (Tween[®]). Ces différents blocs pourront également être de nature acrylique PMAc (poly(acide méthacrylique) ou PAAc (poly(acide acrylique), aromatique PS (Polystyrène), vinylique PQVP (polyvinylpyridine), PVP (polyvinylpyrrolidone), PVEE (polyvinyléther), ou autre PDMS (polysiloxane). Ces différents blocs peuvent être fonctionnalisés par des groupements conducteurs de type échangeurs de cations ; ou des précurseurs de groupements échangeurs de cations ; ou des groupements échangeurs d'anions, comme par exemple PSS (acide poly(styrènesulfonique)) ou des précurseurs de groupements échangeurs d'anions, déjà définis plus haut. L'agent texturant choisi D est dissout ou dilué en milieu hydroalcoolique ou dans un mélange de solvant à base aqueuse compatible avec le milieu de dilution des précurseurs organométalliques A, B et C.

Etape 4 : Cette solution hybride organique-inorganique surfactée est ensuite hydrolysée en milieu acide ou basique durant un temps déterminé qui peut

s'étendre de quelques heures à plusieurs jours en fonction du choix du précurseur métallique et ce à température contrôlée de l'ambiante au reflux. Notamment dans le cas de précurseurs de TiO_2 ou de ZrO_2 ,
5 un agent chélatant E, comme typiquement l'acétylacétone ou l'acide acétique ou les phosphonates, peut être introduit pour contrôler l'hydrolyse-condensation du réseau inorganique.

Etape 5 : La membrane est réalisée par dépôt
10 de la solution hybride organique-inorganique et évaporation sous pression, température et humidité contrôlées ($15^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$). Les conditions d'évaporation sont très importantes pour l'organisation du surfactant en milieu liquide, la formation finale du réseau
15 mésoporeux. Les membranes obtenues sont ensuite traitées thermiquement entre 50°C et 300°C pour obtenir la consolidation. Le surfactant présent dans les mésopores de la membrane peut-être éliminé par une méthode douce comme par exemple un lavage en milieu
20 hydroalcoolique acide. Une post-réaction pour libérer ou générer la fonction conductrice liée au réseau inorganique peut être réalisée. Typiquement ce type de post-réaction peut être :

- une oxydation d'un groupement mercaptan
25 $(-\text{SH})$ par l'eau oxygénée en acide sulfonique SO_3H ou,
- l'hydrolyse d'une fonction
dialkylphosphonate $(\text{RO})_2(\text{O})\text{P}-$ par HCl directement ou
via la formation d'un intermédiaire $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{O})\text{P}-$ puis
hydrolyse par le MeOH pour former un acide phosphonique
30 $-\text{PO}_3\text{H}_2$.

Cette post-réaction peut également correspondre à un greffage des hydroxyles M-OH de surface du réseau inorganique de la membrane par un organoalcoxyde métallique. Dans tous ces cas la
5 membrane est placée en milieu liquide pour permettre son gonflement et la diffusion des entités moléculaires réactives dans les pores de la membrane.

Afin d'éviter toute réaction parasite au sein de la membrane lors du fonctionnement de la pile, la
10 membrane conductrice de protons est purifiée par différents lavages oxydants, acides (ou basiques) et aqueux qui permettent d'éliminer toutes les entités organiques, organominérales ou inorganiques labiles.

Dans le procédé selon l'invention, la
15 croissance de la phase mésoporeuse intégrant dans ses murs un oligomère ou un polymère organique est parfaitement maîtrisée en présence d'un agent tensioactif texturant. Cette maîtrise est liée notamment au choix judicieux des solvants, tels que
20 alcools, éthers, cétones, miscibles ou partiellement miscibles à l'eau, des précurseurs et des conditions opératoires détaillées plus haut.

La membrane peut-être préparée également sous forme de film autosupporté en utilisant des méthodes de
25 dépôt en voie liquide, à savoir l'enduction centrifuge (spin-coating), le trempage-retrait (dip-coating) ou l'enduction laminaire (meniscus-coating). Ce film formé est ensuite décollé de son support par gonflement dans un solvant tel que l'eau.

30 La technique de pulvérisation dite de « spray-coating » peut être aussi utilisée pour former

des aérosols à partir de la solution hybride organique-inorganique et ainsi réalisé l'imprégnation des électrodes afin notamment d'améliorer la compatibilité électrode-membrane lors du montage en pile.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. Alberti and M. Casciola Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects, *Solid State Ionics* 2001, 145, 3-16.
- (2) B. Bonnet, D. J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio and E. Ramunni Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2000, 3, 87-92.
- (3) P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon and J. Y. Sanchez Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 59-71.
- (4) N. Miyake, J. S. Wainright and R. F. Savinell Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content, *Journal of the Electrochemical Society* 2001, 148, A898-A904.
- (5) C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico, P. Creti, V. Baglio and V. Antonucci Composition Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, *Electrochemical & Solid-State Letters* 2001, 4, A31-A34.
- (6) J. M. Fenton, H. R. Kunz and J.-C. Lin, Improved membrane electrode assemblies using ionic composite membranes for fuel cells, 2002, WO0223646.

(7) O. J. Murphy and A. J. Cisar ,Composite membrane suitable for use in electrochemical devices, 2000, WO00063995.

(8) K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger and A. B. Bocarsly Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 degrees C, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, A256-A261.

(9) B. Baradie, J. P. Dodelet and D. Guay Hybrid Nafion (R)-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 489, 101-105.

(10) M. A. Harmer, Q. Sun, A. J. Vega, W. E. Farneth, A. Heidekum and W. F. Hoelderich Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure-processing-property correlations, *Green Chemistry* 2000, 2, 7-14.

(11) D. J. Jones and J. Roziere Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 41-58.

(12) K. A. Mauritz and J. T. Payne [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol-gel process for tetraethylorthosilicate, *Journal of Membrane Science* 2000, 168, 39-51.

(13) S. P. Nunes and R. A. Zoppi Electrochemical impedance studies of hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by

sol-gel reaction from solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998, 445, 39-45.

(14) E. Peled, T. Duvdevani, A. Melman and A. Aharon ,Fuel Cell with proton conducting membrane,
5 2001, WO 0154216.

(15) P. Staiti Proton conductive membranes constituted of silicotungstic acid anchored to silica-polybenzimidazole matrices, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2001, 4, 181-186.

10 (16) H. T. Wang, B. A. Holmberg, L. M. Huang, Z. B. Wang, A. Mitra, J. M. Norbeck and Y. S. Yan Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes, *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12, 834-837.

15 (17) M. Watanabe and P. Stonehart ,Polymer solid-electrolyte composition and electrochemical cell using the composition, 1996, US5523181.

(18) J. Kerres, G. Schafer and N. Nicoloso, Proton-conducting ceramic/polymer membrane for range up
20 to 300 C, 2002, US02093008.

(19) J. Roziere, D. Jones, L. Tchicaya Boukary and B. Bauer ,Materiau hybride, utilisation dudit materiau hybride et procede de sa fabrication, 2000, WO 0205370.

25 (20) I. Honma ,Hight temperature proton conductive organic-inorganic composite membranes and their manufacture, 2000, JP00090946.

(21) U. L. Stangar, N. Groselj, B. Orel, A. Schmitz and P. Colomban Proton-conducting sol-gel
30 hybrids containing heteropoly acids, *Solid State Ionics* 2001, 145, 109-118.

(22) Y. Park and M. Nagai Proton exchange nanocomposite membranes based on 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, silicotungstic acid and alpha-zirconium phosphate hydrate, *Solid State Ionics* 2001, 145, 149-160.

(23) F. M. Vichi, M. T. Colomer and M. A. Anderson Nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes, *Electrochemical & Solid-State Letters* 1999, 2, 313-316.

(24) M. T. Colomer and M. A. Anderson High porosity silica xerogels prepared by a particulate sol-gel route: pore structure and proton conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 290, 93-104.

(25) A. Sayari and S. Hamoudi Periodic mesoporous silica-based organic - Inorganic nanocomposite materials, *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.

(26) A. Matsuda, Y. Nono, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami Proton conductivity of acid-impregnated mesoporous silica gels prepared using surfactants as a template, *Solid State Ionics* 2001, 145, 135-140.

(27) S. Nishiwaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami Preparation and proton conductivity of surfactant-templated mesoporous silica gels impregnated with protonic acids, *Journal of the American Ceramic Society* 2000, 83, 3004-3008.

(28) A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, T. Kogure, M. Tatsumisago and T. Minami Sol-gel derived porous silica gels impregnated with sulfuric acid - Pore structure and proton conductivities at medium

temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, E292-E297.

(29) I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, F. Mohino, J. Perez-Pariente and E. Sastre A novel synthesis route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalysts involving mixtures of neutral and cationic surfactants, *Microporous & Mesoporous Materials* 2001, 44, 295-302.

(30) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka and G. D. Stucky Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, *Chemistry of Materials* 2000, 12, 2448-2459.

(31) M. H. Lim, C. F. Blanford and A. Stein Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts, *Chemistry of Materials* 1998, 10, 467-+.

(32) R. J. P. Corriu, L. Datas, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reye and C. Thieuleux Ordered SBA-15 mesoporous silica containing phosphonic acid groups prepared by a direct synthetic approach, *Chemical Communications* 2001, 763-764.

(33) S. Mikhailenko, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah and S. Kaliaguine Solid electrolyte properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica, *Microporous & Mesoporous Materials* 2002, 52, 29-37.

(34) Q. W. Feng, J. G. Xu, H. Dong, S. X. Li and Y. Wei, Synthesis of polystyrene-silica hybrid mesoporous materials via the nonsurfactant-templated

sol-gel process, *Journal of Materials Chemistry* 2000, 10, 2490-2494.

(35) M. R. Minke, D. A. Loy and K. J. Shea, *Surface area and porosity engineering of alkylene-bridged methoxysilanes*; American Chemical Society, Washington, D. C. : Chicago, US, 2001.

(36) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford and A. Stein, *Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks*, *Chemistry of Materials* 1999, 11, 3302-3308.

(37) GJD. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin. Chemical strategies to design textured materials : From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chemical Reviews*, 102(11) : 4093-4138, 2002 Nov.

REVENDICATIONS

1. Matériau hybride organique-inorganique conducteur comprenant une phase minérale dans laquelle des murs délimitent des pores formant un réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; ledit matériau comprenant en outre un oligomère ou un polymère organique intégré dans lesdits murs et lié par covalence à la phase minérale, et éventuellement une autre phase à l'intérieur des pores, constituée par au moins un agent tensioactif ; au moins un parmi la phase minérale et l'oligomère ou le polymère organique présentant des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

2. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase minérale présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface de ses pores.

3. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oligomère ou le polymère organique présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la phase éventuelle constituée par au moins un agent tensioactif présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs de cations.

6. Matériau selon la revendication 5, dans lequel lesdits groupes échangeurs de cations sont choisis parmi les groupes suivants : SO_3M ; $-\text{PO}_3\text{M}_2$; $-\text{COOM}$ et $\text{B}(\text{OM})_2$, où M représente l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou $^+\text{NR}^1_4$, où chaque R^1 représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle ou un radical aryle.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs d'anions.

8. Matériau selon la revendication 7, dans lequel lesdits groupes échangeurs d'anions sont choisis parmi les groupes suivants : pyridyle, imidazolyle, pyrazolyle ; triazolyle ; les radicaux de formule, $^-\text{NR}^2_3\text{X}^-$, où X représente un anion comme par exemple F, Cl, Br, I, NO_3 , SO_4H ou OR, R étant un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque R^2 représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ; et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un radical choisi parmi les radicaux imidazole, vinylimidazole, pyrrole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tétrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrole.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase

minérale est constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

10. Matériau selon la revendication 9, dans
5 lequel ledit oxyde est choisi parmi les oxydes de silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares telles que europium, cérium, lanthane et gadolinium, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

10 11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réseau mésoporeux présente une structure organisée avec un motif de répétition.

12. Matériau selon la revendication 11,
15 dans lequel le réseau mésoporeux présente une structure cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la taille des
20 pores est de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère organique est un polymère thermostable.

15. Matériau selon la revendication 14,
25 dans lequel le polymère organique est choisi parmi les polyéthercétones (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU) ; les polyéthersulfones ; les polyphényléthersulfones (PPSU) ; les copolymères styrène/éthylène (SES), styrène/butadiène (SBS),
30 styrène/isoprène (SIS) ; les polyphénylènes, tels que les poly(sulfure de phénylènes) et les poly(oxyde de

phénylènes) ; les polyimidazoles, tels que les polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les polypyrroles ; les polysulfonamides ; les

5 polypyrazoles, tels que les polybenzopyrazoles ; les polyoxazoles, tels que les polybenzoxazoles ; les polyéthers, tels que les poly(oxyde de tétraméthylène) et les poly(oxyde d'hexaméthylènes) ; les poly(acide (méth)acryliques) ; les polyacrylamides ; les

10 polyvinyles, tels que les poly(esters de vinyle), par exemple les polyvinylacétates, les polyvinylformates, les polyvinylpropionates, les polyvinylaurates, les polyvinylpalmitates, les polyvinylstéarates, les polyvinyltriméthylacétates, les

15 polyvinylchloroacétates, les polyvinyltrichloroacétates, les polyvinyltrifluoroacétates, les polyvinylbenzoates, les polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les

20 polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde de styrène) ; les résines fluorées et les polyperfluorocarbones, tels que les

25 polytétrafluoroéthylènes (PTFE) ; les poly(fluorure de vinylidènes) (PVDF) ; les polychlorotrifluoroéthylènes (PCTFE) ; les polyhexafluoropropènes (HFP) ; les perfluoroalcoxydes (PFA) ; les polyphosphazènes ; les élastomères siliconés ; les copolymères séquencés

30 comprenant au moins une séquence constituée par un polymère choisi parmi les polymères ci-dessus.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent tensioactif est choisi parmi : les surfactants, tels que les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, l'acide maléique, les acides gras à chaîne longue, ; les bases comme l'urée et les amines à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; les copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile.

17. Membrane comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, éventuellement déposé sur un support.

18. Electrode comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

19. Pile à combustible comprenant au moins une membrane selon la revendication 17 et/ou au moins une électrode selon la revendication 18.

20. Procédé de préparation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

a) - on synthétise un composé précurseur A constitué par un oligomère ou un polymère organique portant des fonctions précurseurs de la phase minérale mésoporeuse, et on prépare une solution hybride organique-inorganique dans un solvant dudit composé précurseur A ;

b) - on hydrolyse la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape a) et on la laisse mûrir ;

c) - on dilue la solution hybride organique-inorganique du composé précurseur A hydrolysée et mûrie obtenue dans l'étape b) dans une solution dans un solvant d'un précurseur minéral B destiné à constituer la phase minérale mésoporeuse, moyennant quoi, on obtient une nouvelle solution hybride organique-inorganique ;

d) - on hydrolyse la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape c) et on la laisse mûrir ;

e) - on prépare une solution dans un solvant d'un agent tensioactif D texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

f) - on mélange la solution obtenue dans l'étape c) à la solution obtenue dans l'étape e) pour obtenir une solution S ;

g) - éventuellement, on hydrolyse la solution S obtenue dans l'étape f) et on la laisse mûrir ;

h) - on dépose ou on imprègne la solution hybride S hydrolysée et mûrie sur un support ;

i) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

j) - on effectue un traitement thermique pour réaliser une consolidation du matériau ;

k) - on élimine éventuellement, totalement ou partiellement, le tensioactif D ;

1) - on sépare où on élimine éventuellement le support.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel on ajoute en outre un agent chélatant E à la solution S obtenue dans l'étape f).

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, dans lequel lors de l'étape c) on ajoute en outre à la solution à base du précurseur organominéral A, un composé C, porteur d'une part de fonctions conductrices et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles, et d'autre part de fonctions susceptibles de se lier à la surface des pores du réseau mésoporeux.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans lequel le procédé comprend en outre une étape finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface des pores du matériau.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, dans lequel on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape a) à une température de 0 à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 24, dans lequel on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape c) à une température de 0 à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à

$5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, dans lequel on laisse mûrir la solution S obtenue dans l'étape f) à une température de 0 à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à $5 \cdot 10^6$ Pa, de préférence de 1 000 Pa à $2 \cdot 10^5$ Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, dans lequel on évapore les solvants à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 160°C ; à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 27, dans lequel dans l'étape h) le dépôt ou l'imprégnation de la solution hybride organique-inorganique sur un support est réalisée par un procédé choisi parmi le procédé de dépôt par enduction centrifuge dit de « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit de « dip-coating », le procédé de dépôt par enduction laminaire dit de « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit de « spray-coating », le procédé de dépôt par coulée et le procédé de dépôt par évaporation.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 9 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14262.3:PA YD180
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0300724
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE CONDUCTEUR COMPRENANT UNE PHASE MESOPOREUSE, MEMBRANE, ELECTRODE, ET PILE A COMBUSTIBLE.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	VALLE
	Prénoms	Karine
Adresse	Rue	59 rue Orijet
	Code postal et ville	37100 TOURS
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	BELLEVILLE
	Prénoms	Philippe
Adresse	Rue	26 rue Charles Gilles
	Code postal et ville	37100 TOURS
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	SANCHEZ
	Prénoms	Clément
Adresse	Rue	9 résidence du chateau de Courcelles
	Code postal et ville	91100 GIF SUR YVETTE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois Inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
P. AUDIER 422.5.s/002		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/FR2004/050026

